

AE

(11)Publication number : 10-029836

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

C03C 11/00

C03B 20/00

C03C 3/06

(21)Application number : 08-202820

(71)Applicant : SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1996

(72)Inventor : HASHIYA SHINJI

ITO HIDEO

MURATA SHIGETAKA

**(54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS EXPANDED BODY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a quartz glass expanded body uniform in cell diameter and having arbitrary expansion density by subjecting an ammoniated amorphous silica body formed by heating in an atmosphere of ammonia to expansion by heating under atmospheric pressure.

**SOLUTION:** An amorphous silica body having 100ppm metallic impurity content, 4m<sup>2</sup>/g BET specific surface area and 100ppm concn. of OH groups is heated to 800-1,300° C in an atmosphere of ammonia to form an ammoniated amorphous silica body. This silica body is heated to 1,400-1,900° C under atmospheric pressure of 1kgf/cm<sup>2</sup> until gaseous ammonia introduced into the silica body is released to obtain an expanded body contg. dense closed cells and having 0.9g/cm<sup>3</sup> apparent density and 30-100 μm cell diameter. The pressure is slowly reduced to 1-760Torr degree of vacuum while keeping the expanded body at 1,400-1,900° C to obtain the objective quartz glass expanded body having 40-1,300 μm cell diameter and 0.3-1.4g/cm<sup>3</sup> apparent density.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-29836

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 11/00			C 0 3 C 11/00	
C 0 3 B 20/00			C 0 3 B 20/00	
C 0 3 C 3/06			C 0 3 C 3/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-202820

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月15日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 橋谷 信治

福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

(72) 発明者 伊藤 秀夫

福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

(72) 発明者 村田 成隆

福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 石英ガラス発泡体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、均一な気泡径を有し、任意の発泡密度の石英ガラス発泡体を製造する方法を提供すること、

【解決手段】アンモニア雰囲気中で加熱処理して得たアンモニア化非晶質シリカ母材を1400~1900℃の加熱雰囲気中で加熱発泡する石英ガラス発泡体の製造方法において、前記加熱雰囲気中の圧力を加熱開始から発泡までを大気圧に維持し、発泡後は減圧状態とすることを特徴とする石英ガラス発泡体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アンモニア雰囲気中で加熱処理して得たアンモニア化非晶質シリカ母材を1400～1900℃の加熱雰囲気中で加熱発泡する石英ガラス発泡体の製造方法において、前記加熱雰囲気の圧力を加熱開始から発泡までを大気圧に維持し、発泡後は減圧状態とすることを特徴とする石英ガラス発泡体の製造方法。

【請求項2】非晶質シリカ母材中の金属不純物が100ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス発泡体の製造方法。

【請求項3】非晶質シリカ母材の比表面積が $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、OH基濃度が100ppm以上であることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス発泡体の製造方法。

【請求項4】減圧状態が真空度1 Torrから760 Torrの範囲で選ばれることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス発泡体の製造方法。

【請求項5】アンモニア化非晶質シリカ母材を気泡直径40～1300 $\mu\text{m}$ 、見掛け密度 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ の石英ガラス発泡体に発泡することを特徴とする請求項1記載の石英ガラス発泡体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石英ガラス発泡体の製造方法、さらに詳しくは均一な気泡直径を有し緻密な石英ガラス発泡体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、石英ガラス発泡体は、軽量で、断熱性が高い上に、低熱膨張性であるところから炉の保温断熱構造物や軽量反射鏡の基体等に幅広く使用されてきた。前記石英ガラス発泡体の製造方法としては、石英粉もしくはガラス粉にカーボン粉や窒化珪素などの発泡剤を添加混合し、それを発泡させる製造方法やアンモニア化非晶質シリカ母材を1350～1700℃に加熱発泡させる製造方法等（特開平1-308846号公報、特開平5-345636号公報等）がある。前記発泡剤を添加する製造方法では気泡径や見掛け密度の制御が困難で、構造物材料となるような緻密な石英ガラス発泡体の製造が困難であった。そこで前記発泡時に10kgf/cm<sup>2</sup>以下の圧力を掛け気泡径や見掛け密度を制御する方法が特開平7-165434号公報で提案されたが、高圧を必要とするところから、加熱炉の構築費用が増大し製造コストを高いものにしていった。

【0003】また、上記アンモニア化した非晶質シリカ母材を発泡させる製造方法では発泡密度の制御を、原料であるシリカ粉の粒度、発泡温度、発泡時間、アンモニア化度等で行うが、発泡体のサイズが大きくなると見掛け密度及び気泡径の制御が困難となり所望の発泡密度が得られても均一な気泡直径を有する発泡体が製造できないといった欠点があった。そのためアンモニア化した非

晶質シリカ母材の発泡時に圧力をかける製造方法が特開平5-17180号公報で提案されたが、アンモニア化した非晶質シリカ母材は、圧力をかけると発泡時に大きく収縮し、石英ガラスの密度に近い発泡体となり軽量性という利点が損なわれる欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は、鋭意研究を続けた結果、アンモニア化された非晶質シリカ母材を加熱発泡するに当り加熱開始から発泡時までを大気圧雰囲気とする一方、発泡後は徐々に減圧状態とすることで発泡密度の制御が容易にでき、均一な気泡径を有する石英ガラス発泡体が製造できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】本発明は、均一な気泡径を有する緻密な石英ガラス発泡体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、任意の気泡径と見掛け密度を有する石英ガラス発泡体を容易に製造できる方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、アンモニア雰囲気中で加熱処理して得たアンモニア化非晶質シリカ母材を1400～1900℃の加熱雰囲気中で加熱発泡する石英ガラス発泡体の製造方法において、前記加熱雰囲気の圧力を加熱開始から発泡までを大気圧に維持し、発泡後は減圧状態とすることを特徴とする石英ガラス発泡体の製造方法に係る。

【0008】上記製造方法で使用される非晶質シリカ母材としては、精製し高純度の $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等の珪素化合物を酸素、水素とともに加水分解用バーナーに供給し、酸水素炎で加水分解して得たすす状シリカ微粒子をターゲット上に堆積させる方法、或はアルコキシランをアルコール溶媒中で酸及び/又は塩基性触媒の存在下で加水分解し、それを加温条件下でゲル化したのち、乾燥し、焼成ガラス化して得たガラス粉末をポリビニルアルコール、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース等の結合剤を用いて母材に成形する方法等で製造され、BET法で測定した比表面積が $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、OH基濃度が100ppm以上の非晶質のシリカ母材が使用される。前記非晶質シリカ母材の比表面積が $4\text{m}^2/\text{g}$ 未満では十分な水酸基の置換除去が進まず、耐熱性が低下するばかりでなく、アンモニアの置換、吸着による導入量が減少し良好な気泡の形成ができず、また、OH基濃度が100ppm未満ではアンモニアの取り込み量が少なく同じように良好な気泡の形成ができない。

【0009】本発明の製造方法では、上記非晶質シリカ母材をアンモニア雰囲気中で800～1300℃に加熱し、アンモニア化された非晶質シリカ母材を得、それを加熱開始から取り込まれたアンモニアガスが離脱し発泡

するまでを、 $1\text{ kgf/cm}^2$ の大気圧下で $1400\sim 1900^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱し、見掛け密度 $0.9\text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $1\sim 1.4\text{ g/cm}^3$ 、気泡径が $30\sim 100\mu\text{m}$ で構成された緻密な独立気泡群からなる発泡体に成形する。次いで加熱温度を前記温度に維持しながら雰囲気圧力を徐々に減圧状態に変え、形成されている気泡径を増大させ石英ガラス発泡体とする。前記減圧状態の真空度を任意に変えることで気泡径を任意の大きさにできるので、例えば構造材のように機械的強度の高い発泡体が必要な場合には、減圧度を低く抑えて発泡させ、反対に断熱材のように軽量性が重視される発泡体が必要な場合には、減圧度を大きくして発泡させればよい。前記雰囲気圧力による発泡体の見掛け密度変化を図1に示す。図1において横軸は雰囲気圧力(Torr)、縦軸は見掛け密度( $\text{g/cm}^3$ )を示すが、同図から明らかなように真空度が高くなる程見掛け密度が小さくなるのがわかる。前記製造方法においてアンモニア化温度が $800^\circ\text{C}$ 未満ではアンモニア化速度が遅く工業的でなく、また温度が $1300^\circ\text{C}$ を超えると、取り込まれたアンモニアが発泡前に開放され低発泡となり好ましくない。また、減圧状態は徐々に行うのがよく、急激な減圧では気泡径にバラツキが生じて好ましくない。

【0010】上述のとおり本発明では、高圧を特に必要とすることなく均一な気泡径を有し、任意の見掛け密度を有する発泡体を単に発泡時の雰囲気圧力を変えることで製造でき、その製造コストを低く抑ええることができ工業的価値の高い石英ガラス発泡体の製造方法である。

#### 【0011】

【発明の実施の態様】次に具体例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はそれにより限定されるものではない。

#### 【0012】

##### 【実施例】

##### 実施例1

四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解するCVD法により、すず状シリカ微粒子をターゲット上に堆積させて非晶質シリカ母材を製造した。前記非晶質シリカ母材をターゲットから抜き取り粉砕してフレーク状石英ガラス粉にし比表面積をBET法で測定したところ、 $48\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、OH基濃度を赤外線吸光分光法で測定したところ $1100\text{ ppm}$ であった。前記石英ガラス粉を石英ガラスの容器(内径 $400\text{ mm}$ ×深さ $300\text{ mm}$ )の中に入れ、アンモニアガスを窒素ガス $0.5\text{ Nm}^3/\text{h}$ をキャリアガスとして、 $0.2\text{ Nm}^3/\text{h}$ 流しながら電気炉にて $850^\circ\text{C}$ 、5時間加熱保持した。アンモニア化された石英ガラス粉を石英ガラス容器から取り出し、内径 $300\text{ mm}$ 、深さ $450\text{ mm}$ のグラファイト製容器に移し、抵抗加熱式減圧炉に入れた。炉内雰囲気を最初に $1\times 10^{-2}\text{ Torr}$ まで減圧し石英ガラス粉に含まれる気体を除去し、次いで不活性ガスである窒素ガ

スで置換し炉内雰囲気を大気圧とし、該圧力の状態で $1780^\circ\text{C}$ で30分間加熱保持し発泡させた。加熱温度を前記温度に保持しつつ炉内雰囲気を大気圧から $380\text{ Torr}$ まで徐々に減圧し、さらに30分間加熱保持し、常温まで10時間掛けて降温させた。得られた石英ガラス発泡体は外径 $300\text{ mm}$ 、高さ $140\text{ mm}$ 、見掛け密度 $0.75\text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径 $210\mu\text{m}$ 、最大気泡径 $320\mu\text{m}$ であった。前記石英ガラス発泡体の断面を観察したところ、空洞の発生はなく、独立気泡が均一に分散していた。

#### 【0013】実施例2

実施例1と同様に、四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解するCVD法により、得た非晶質シリカ粉をアンモニア化したのち、内径 $600\text{ mm}$ 、深さ $300\text{ mm}$ のグラファイト製容器内に入れ、窒素ガスで置換して大気圧雰囲気とし、 $1780^\circ\text{C}$ で30分間加熱保持し発泡させた。次いで前記 $1780^\circ\text{C}$ の加熱温度に維持しつつ大気圧から $50\text{ Torr}$ まで徐々に減圧し、さらに30分間加熱保持し、常温まで10時間掛けて降温させた。得られた石英ガラス発泡体は外径 $600\text{ mm}$ 、高さ $100\text{ mm}$ 、見掛け密度 $0.35\text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径 $730\mu\text{m}$ 、最大気泡径 $1200\mu\text{m}$ であった。石英ガラス発泡体を切断しその断面を観察したが、空洞の発生がなく、独立気泡が均一に分散していた。

#### 【0014】実施例3

真空度を $190\text{ Torr}$ とした以外、実施例1と同様にして石英ガラス発泡体を製造した。得られた石英ガラス発泡体の見掛け密度は $0.43\text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径は $560\mu\text{m}$ 、最大気泡径は $800\mu\text{m}$ であった。石英ガラス発泡体の断面を観察したが、空洞の発生がなく、独立気泡が均一に分散していた。

#### 【0015】実施例4

真空度を $760\text{ Torr}$ とした以外、実施例1と同様にして石英ガラス発泡体を製造した。得られた石英ガラス発泡体の見掛け密度は $1.22\text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径は $100\mu\text{m}$ 、最大気泡径は $150\mu\text{m}$ であった。石英ガラス発泡体の断面を観察したが、空洞の発生がなく、独立気泡が均一に分散していた。

#### 【0016】比較例1

実施例1と同様に、四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解するCVD法により得た非晶質シリカ粉をアンモニア化したのち、内径 $600\text{ mm}$ 、深さ $450\text{ mm}$ のグラファイト製容器内に入れ、炉内圧力を $1\times 10^{-2}\text{ Torr}$ まで減圧し、その真空度下で $1700^\circ\text{C}$ に60分間加熱保持し発泡させ、常温まで10時間掛けて降温させた。得られた石英ガラス発泡体は、外径 $300\text{ mm}$ 、高さ $100\text{ mm}$ 、見掛け密度 $0.53\text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径 $20\mu\text{m}$ 、最大気泡径 $2000\mu\text{m}$ であった。前記石英ガラス発泡体を切断しその断面を観察したところ、断片的に大きな空洞があり、気泡径にも大きなバラツキが

あった。

#### 【0017】比較例2

実施例1と同様に、四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解するCVD法により得た非晶質シリカ粉をアンモニア化したのち、それを内径600mm、深さ300mmのグラファイト製容器内に入れ、炉内圧力を $1 \times 10^{-2}$  Torrまで減圧し、その真空下で1700℃に120分加熱保持し発泡させ、常温まで10時間掛けて降温させた。得られた石英ガラス発泡体は、外径600mm、高さ100mm、見掛け密度 $0.35 \text{ g/cm}^3$ 、気泡平均径 $900 \mu\text{m}$ 、最大気泡径 $4000 \mu\text{m}$ であった。前記石英ガラス発泡体の断面を観察したところ、内部に

多数の空洞があり、また空洞同志が連なっていた。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明の製造方法では、均一な気泡径を有する独立気泡が分散した任意の発泡密度の石英ガラス発泡体が製造できる。前記製造方法は高圧用の加熱炉等を必要とせず生産コストが安く、しかも使用原料を高純度とすることで高純度の発泡体が製造でき、その工業的価値は大きいものがある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】発泡気圧力と見掛け密度との関係を示すグラフである。

【図1】

